



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05297626 A**(43) Date of publication of application: **12.11.93**

(51) Int. Cl. **G03G 9/08**
G03G 9/087

(21) Application number: **04096409**(22) Date of filing: **16.04.92**(71) Applicant: **MINOLTA CAMERA CO LTD**

(72) Inventor: **KATO HITOSHI**
KORI SHUNTARO
INAGAKI SANJI

(54) **ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER FOR FLASH
 FIXING**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a toner having enough melting property and fixing property which enables formation of picture images without causing voids in images or white dots by using a linear polyester having specified characteristics as the toner resin.

CONSTITUTION: Linear polyester consists of at least etherified diphenols and monomers of aromatic carboxylic acid. The linear polyester is prepared by selecting

monomer components and mixing and polymerizing these monomers to obtain <3% gel fraction, 25KOHmg/100g acid value, $\approx 60^{\circ}\text{C}$ glass transition point, and 0.5×10^5 poise apparent viscosity. Polymn. is performed by an usual method such as high temp. polycondensation, solution polycondensation, or interface polycondensation. The obtd. polyester resin is used as the binder resin. Carbon black having 18-30nm particle diameter is used as the coloring agent and other desired additives may be used.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-297626

(43)公開日 平成5年(1993)11月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08 9/087				
			G 0 3 G 9/ 08	3 9 1 3 3 1 3 6 8
				審査請求 未請求 請求項の数 2(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-96409

(22)出願日 平成4年(1992)4月16日

(71)出願人 000006079

ミノルタカメラ株式会社
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル

(72)発明者 加藤 仁

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(72)発明者 郡 俊太郎

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(72)発明者 稲垣 三治

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54)【発明の名称】 フラッシュ定着用電子写真用トナー

(57)【要約】

【目的】 十分な溶融性と定着性を有し、画像ボイド、白抜け等がなく、濃度に優れた画像形成が可能であり、帯電特性に優れたフラッシュ定着用トナーを提供すること。

【構成】 ゲル分率が3%未満、酸価が5 KOHmg/100g以下、ガラス転移点が60℃以上かつ見かけ粘度が $0.5 \times 10^5 \sim 5.5 \times 10^5$ ポイズであるポリエステルからなるフラッシュ定着用電子写真用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ゲル分率が 3%未満、酸価が 5 KOHmg/100g 以下、ガラス転移点が 60℃以上かつ 100℃の見かけ粘度が $0.5 \times 10^5 \sim 5.5 \times 10^5$ ポイズであるポリエステルからなるフラッシュ定着用電子写真用トナー。

【請求項 2】 ゲル分率が 3%未満、酸価が 5 KOHmg/100g 以下、ガラス転移点が 60℃以上かつ 100℃の見かけ粘度が $0.5 \times 10^5 \sim 5.5 \times 10^5$ ポイズである線状ポリエステルおよび粒径が 18~30 μm の範囲にあるカーボンブラック 3~12 phr からなるフラッシュ定着用電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フラッシュ定着に使用される電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真用トナーの定着方法としてフラッシュ定着が知られている（例えば特開昭 63-74073 号公報、特開昭 63-193155 号公報）。フラッシュ定着は、適当な方法で形成されたトナー粉像に一定の光を照射し、トナー樹脂を熔融し、記録紙上に定着する方法である。この方法は、熱ロール等による圧力定着方法に比べ、非接触方式であるため、現像時の画像の解像度を劣化させず、またロールのヒートアップ時間が不要なため、電源投入後すぐに複写が可能である等の特徴を有する。

【0003】 しかし、フラッシュ定着用トナーに使用される結着樹脂は、照射光エネルギーによる十分な溶解性と定着性が必要とされるため、一般的に熔融粘度が低いものが使用される。そのため定着時に分解モノマー、残留モノマーおよび残留溶剤が、ガス化し、臭いが問題となる。さらに、熔融粘度があまり低いものを使用すると、熔融時のトナー凝集あるいはいわゆるトナーの爆発定着により画像ボイド、白抜け等の問題が生じる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、十分な溶解性と定着性を有し、画像ボイド、白抜け等のない画像形成が可能なフラッシュ定着用トナーを提供することを目的とする。本発明は、さらに帯電特性に優れ、十分な濃度の画像形成可能なフラッシュ定着用トナーを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明はゲル分率が 3%未満、酸価が 5 KOHmg/100g 以下、ガラス転移点が 60℃以上かつ見かけ粘度が $0.5 \times 10^5 \sim 5.5 \times 10^5$ ポイズであるポリエステルからなるフラッシュ定着用電子写真用トナーに関する。

【0006】 トナー構成樹脂として上記一定の特性を有

する線状ポリエステルを適用することにより、十分な溶解性と定着性を有し、画像ボイド、白抜け等のない画像形成が可能なフラッシュ定着用トナーを提供することができる。

【0007】 線状ポリエステルは、少なくともエーテル化ジフェノール類と芳香族カルボン酸類のモノマーで構成する。エーテル化ジフェノール類としては、エトキシ化、あるいはプロポキシ化されたエーテル化ジフェノール類、例えばビスフェノール A エチレンオキサイド付加物、ビスフェノール A プロピレンオキサイド付加物等が好ましく用いられる。芳香族カルボン酸類としては、フタル酸またはその無水物、テレフタル酸、イソフタル酸およびそれらのエステル化物等が好ましく用いられる。

【0008】 本発明においては、脂肪族ジカルボン酸を同時に使用してもよく、かかるものとしては例えばマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族二塩基酸、またはマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の脂肪族不飽和二塩基酸等が好ましく用いられる。また脂肪族ジオール類を同時に使用してもよく、かかるものとしてはエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール等の飽和もしくは不飽和の脂肪族グリコールが好ましく用いられる。

【0009】 本発明に適用可能な線状ポリエステルは、上記モノマー成分を適宜選定し、それらの所定量を混合重合し、ゲル分率が 3%未満、酸価が 5 KOHmg/100g 以下、ガラス転移点が 60℃以上かつ見かけ粘度が $0.5 \times 10^5 \sim 5.5 \times 10^5$ ポイズとなるように調製する。重合方法は、高温重縮合、溶液重縮合あるいは界面重縮合等通常の方法を適用することができる。

【0010】 ゲル分率は、テトラヒドロフラン不溶分の重量を測定した値を言い、3%未満、好ましくは 2%以下、より好ましくは 1%以下に調整する。ゲル化率がこのように 3%未満と低いことは、ポリエステル樹脂が、非架橋型でなく、直鎖状であることを示している。ゲル分率が 3%より大きいと、定着時の臭いおよび定着強度不良の問題が生じる。ゲル分率は酸価の酸、例えばトリメリット酸、無水メリット酸の添加により、調整することが可能である。

【0011】 酸価は、遊離酸含量の尺度で、ポリエステル 100g 中の酸性基を中和するのに必要な水酸化カリウムの mg 数であらわした価で表している。酸成分が多いと酸価は大きくなる。その価は 5 KOHmg/100g 以下、好ましくは 4 KOHmg/100g 以下、より好ましくは 2.5 KOHmg/100g 以下である。酸価の価が 5 KOHmg/100g より多いと、臭いが問題となる。酸価を 5 KOHmg/100g 以下に調

整するには、ポリエステル重合時に使用する酸成分の量および種類を調整することが効果的である。

【0012】ガラス転移点は示差走査熱量測定によるもので、一般的にショルダ法として示される値である。本発明のポリエステル樹脂は、ガラス転移点として60℃以上、好ましくは63℃以上、より好ましくは65～75℃を有する。転移点が、60℃より低いと、耐熱性が劣り、保管時に凝集するおそれがある。

【0013】見かけ粘度は、フローテスター（島津製作所社製）を使用し、昇温速度：3℃/分、荷重：30kg、口径：1mmの測定条件下にて測定し、測定温度が100℃となるときの値を示してある。本発明に使用するポリエステルの見かけ粘度は、 $0.5 \times 10^5 \sim 5.5 \times 10^5$ ポイズ、好ましくは $1 \times 10^5 \sim 4 \times 10^5$ ポイズ、より好ましくは $1.5 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$ ポイズを有するように調整する。その粘度が 0.5×10^5 ポイズより小さいと、複写画像白抜けの問題が生じる。また、その粘度が 5.5×10^5 ポイズより大きいと、画像定着性が悪くなる。上記粘度を有するポリエステル樹脂は、分子量を調整することにより、調整することができる。

【0014】本発明のトナーは、上記ポリエステル樹脂を結着樹脂とし、カーボンブラック等の着色剤およびその他所望の添加剤、例えば、帯電制御剤等と共に公知の方法、例えばニーダ、ロールミル、押し出し機等により、熔融混練し、ジェットミル、粉碎機で粉碎分級することにより製造することができる。この際、着色剤は、粒径が18～30 μm 、好ましくは20～30 μm 、より好ましくは22～28 μm のものを使用することが望ましい。粒径の大きい着色剤は、文字部白抜けの原因になり、あまり小さすぎると着色剤が結着樹脂中に、均一に分散することが難しくなる。また、着色剤の添加量は、ポリエステル樹脂100重量部に対して3～12重量部（phr）、好ましくは5～10、より好ましくは6.5～8.5とすることが望ましい。その添加量が少ないと、得られる複写画像の濃度が低下し、多すぎると帯電量低下、それに伴うトナー飛散、かぶり等の問題が生じる。以下、本発明を実施例を用いて説明する。

【0015】

【実施例】

実施例1-1

ポリエステル樹脂の調整

ポリオキシエチレン（2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン40重量部、ポリオキシプロピレン（2，2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン35重量部およびテレフタル酸25重量部および無水トリメリット酸適量を常法によって重合することにより、ゲル分率2.5%、ガラス転移点69℃、見かけ粘度 3×10^5 ポイズ、酸価4.5を有するビスフェノール型ポリエステル樹脂を得た。

【0016】トナーの調製

上記ポリエステル樹脂を篩目2m/mを通過する程度以下に粉碎し、この粉碎樹脂粉100重量部に対して、カーボンブラック（MA#100；三菱化成工業社製）8重量部、帯電制御剤（TRH；保土ヶ谷化学社製）3重量部を、押し出し機で熔融混練し、その後ジェットミルで粉碎分級し、平均粒径（ D_{50} ）が11 μm （コールターカウンター）のトナー粒子を得た。得られたトナー粒子に対して、後処理剤として疎水性シリカ（R972；アエロジル社製）0.2重量%添加した。最後に、篩（目開き：105 μm ）にかけて、凝集物を除去した。

【0017】評価

トナーの耐熱性を50℃に24時間保管することにより測定し、以下のようにランク付し、結果を表2および表3に示した。

○：凝集は認められない

△：軟凝集がやや多い

×：硬い凝集が多い

【0018】トナーを5重量%の割合でフェライトキャリア（粒径60 μm ）と混合し、現像剤を調製した。この現像剤を連続紙型レーザープリンター、キセノンフラッシュ定着（1700V）に装入し、実写テストを行い、帯電性、臭い、定着強度、文字部白抜け、カブリについて以下のように評価し、結果を表2および表3にまとめた。

【0019】帯電性は、上記現像剤を別にポリビンに装入し、10時間攪拌した後の帯電量を、バイアス印加法により測定し、以下のようにランク付した。

○：15～20 $\mu\text{C/g}$

△：10～15 $\mu\text{C/g}$ および20 $\mu\text{C/g}$ 以上

×：10 $\mu\text{C/g}$ 以下

【0020】臭いはレーザープリンターでB/W比8%の標準パターンを連続実写した際プリンター外部で官能検査することにより測定し、以下のようにランク付した。

○：防臭フィルター（活性炭）なしでも問題なし

△：フィルターをつければ問題なし

×：フィルターをつけてもやや臭い（不快感）有り

××：フィルターをつけても臭いが激しく使用にたえない

【0021】定着強度は、1kgの加重下に、消しゴムテストをおこない、テスト後の画像濃度の残存率を測定し、以下のようにランク付した。

○：90%以上

△：70%以上

×：70%より少ない

【0022】文字部白抜けは標準文字パターンの印字を目視観察することにより測定し、以下のようにランク付した。

○：文字品質問題なし（ほとんど白抜けなし）

△：白抜けがやや認められるが実用上問題なし

×：白抜けが多く情報欠損となる

【0023】カブリは白紙をプリントし目視観察することにより測定し、以下のようにランク付した。

○：カブリなし

△：カブリがやや認められる

×：カブリが多い

××：カブリが非常に多い

【0024】実施例I-2～実施例I-5および比較例I-1～比較例I-4

表1に示した成分割合で、実施例I-1と同様にポリエステル樹脂を製造し、トナーを調製した。なお、表中の割合は、実施例I-1で使用了各成分を1として表している。得られたポリエステル樹脂のゲル%、酸価、ガラス転移点、粘度を表2および表3にまとめた。得られたトナーを実施例I-1と同様に評価し、結果を表2お*

実施例1	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	比I-1	比I-2	比I-3	比I-4
ビスフェノールA エチレン系 プロピレン系	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1.2}$	$\frac{1}{1.1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1.5}$	$\frac{1}{1.2}$	$\frac{1}{1.5}$	$\frac{1}{1.5}$	$\frac{1}{1.5}$
テレフタル酸	1	1	0.8	0.8	0.8	0.7	1.2	1.5	1.1
トリメリント酸	1	1.1	0	1	1	1.2	2	2.5	1.0

【0028】

【表2】

No.	実施例 I-1	実施例 I-2	実施例 I-3	実施例 I-4	実施例 I-5
樹脂	ポリエステル	←	←	←	←
ゲル%	2.5	2.9	0.1	2.5	2.5
酸価	4.5	4.9	3	3	3
Tg	69	63	65	69	60
粘度 p s	3×10^5	0.5×10^5	3×10^5	5.2×10^5	4×10^5
帯電性	○	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○	△～×
臭い (定着)	○	○	○	○	○
定着強度	○	○	○	△～×	○
文字部 白抜け	○	○	○	○	○
カブリ	○	○	○	○	○

【0029】

【表3】

*よび表3にまとめた。

【0025】比較例I-5

バインダー樹脂として、表3に示したスチレンアクリル樹脂をを使用した以外、実施例I-1と同様にトナー、現像剤を調製し、評価した。結果を表3に示した。この比較例においては、定着時に刺激臭が発生し、防臭フィルターの寿命が極めて短かった。

【0026】比較例I-6

10 バインダー樹脂として、エポキシ樹脂（GT7004；チバガイギ社製）をを使用した以外、実施例I-1と同様にトナー、現像剤を調製し、評価した。結果を表3に示した。臭いはそれほど問題とならないが、定着強度と耐熱性の両立性が難しい。

【0027】

【表1】

7

8

No.	比較例I-1	比較例I-2	比較例I-3	比較例I-4	比較例I-5	比較例I-6
樹脂	ポリエステル	←	←	←	スチレンアクリル	エポキシ
ゲル%	3.2	4.5	5	2.9	0	—
酸価	1.5	6.0	20	5.1	15	—
T _g	65	60	60	65	60	—
粘度 η	3×10^5	3×10^5	0.2×10^5	3×10^5	—	—
帯電性	○	○	○	○	○	×
耐熱性	○	×	×	○	○	×
臭い (定着)	×	×	×	×	×	○
定着強度	○	○	○	○	×	○
文字部 白抜け	○	○	×	○	○	△
カブリ	○	○	○	○	○	×

*) GT7004
チバガイギー

【0030】実施例I-1

ビスフェノールA型ジオール成分と2価のカルボン酸テレフタル酸からなるポリエステル樹脂を実施例I-1と同様に調製し、ゲル分率2.5%、ガラス転移点69℃、見かけ粘度 3×10^5 ポイズ、酸価4.5KOHmg/g、分子量 $M_n = 4500$ 、 $M_w = 15000$ を有するビスフェノール型ポリエステル樹脂を得た。

【0031】上記ポリエステル樹脂を篩目2m/mを通過する程度以下に粉碎し、この粉碎樹脂粉100重量部に対して、カーボンブラック（粒子径 24nm ；MA#8；三菱化成工業社製）5重量部、帯電制御剤（TRH；保土ヶ谷化学社製）3重量部を、押し出し機で熔融混練し、その後ジェットミルで粉碎分級し、平均粒径

(D_{50})が $11\mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。最後に、篩（目開き： $105\mu\text{m}$ ）にかけて、凝集物を除去した。このトナーを使用し実施例I-1と同様に現像剤を調製し、評価した。結果を表4に示した。

【0032】実施例I-2～実施例I-9および比較例I-1～比較例I-6

実施例I-1と同様にして、表4および表5に示したゲル%、酸価、ガラス転移点、粘度を有するポリエステル樹脂を製造し、トナーを調製した。得られたトナーを実施例I-1と同様に評価し、結果を表4および表5にまとめた。

【0033】

【表4】

No.	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
樹脂	ポリイソブレン	←	←	←	←	←	←	←	←
ゲル%	2.5	2.9	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
酸価	4.5	←	←	←	←	←	←	←	←
Tg	69	←	←	←	←	←	←	←	←
粘度 ps	3×10^5	5×10^5	5×10^5	0.5×10^5	0.5×10^5	5×10^5	5×10^5	0.5×10^5	0.5×10^5
C.B. 粒径 ($\text{m}\mu$)	24 (三菱MA8)	30 (三菱#32)	←	30 (三菱#30)	←	18 (三菱MARCH700)	←	18 (三菱#1000)	←
C.B. 添加量Phr	5	12	3	3	12	12	3	3	12
トけ-自体 の粘度 $\times 10^5$	7.5	15.0	10.0	1.0	1.5	20.0	15.0	1.5	2.0
帯電量	15	10	18	18	10	10	19	18	10
定着強度	90%	82%	85%	92%	92%	80%	82%	95%	90%
文字部 白抜け	○	○	○	○	○	○	○	○	○
I.D.	1.35	1.45	1.31	1.30	1.45	1.50	1.30	1.32	1.51
下地 カブリ	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0034】

【表5】

No.	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
樹脂	ポリエステル	←	←	←	←	←
ゲル%	2.0	←	←	←	←	←
粘度 p s	3×10^5	←	←	←	6×10^5	0.3×10^5
C.B. 粘度	36 キャボット REGAL 99R	24 三菱MA8	15 三菱2400B	24 キャボット MOGUL L	←	←
C.B. 添加量 P h r	5	2.8	5	14	5	5
トナー自体 の粘度 $\times 10^5$	4.5	7.0	15.0	15.0	24.0	1.2
帯電量	13	20	12	8	12	12
定着強度	88%	88%	85%	80%	70%	95%
文字部 白抜け	×	×~△	○	○	○	×
I.D.	1.40	1.10	1.40	1.50	1.40	1.38
下地カブリ	○	○	×	×	○	△~×

【0035】

【発明の効果】本発明のフラッシュ定着用トナーは、十

分な定着性を有し、画像ボイド、白抜けおよびカブリ等がなく、十分な濃度の画像を形成することができる。